

⑬日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

## ⑫公開特許公報(A)

昭54-90218

⑤Int. Cl.<sup>2</sup>

C 03 C 3/30

C 03 C 3/08

C 03 C 3/12

識別記号

1 0 1

⑥日本分類

21 A 22

庁内整理番号

7417-4G

7417-4G

7417-4G

④公開 昭和54年(1979)7月17日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 4 頁)

## ⑭光学ガラス

②特 願 昭52-157362

②出 願 昭52(1977)12月28日

⑦発 明 者 高橋敏朗

大阪市東区安土町2丁目30番地

大阪国際ビル ミノルタカメラ株式会社内

⑦出 願 人 ミノルタカメラ株式会社

大阪市東区安土町2丁目30番地

大阪国際ビル

⑦代 理 人 弁理士 遠山光正

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

光学ガラス

## 2. 特許請求の範囲

重量%で下記の組成より成る高屈折率低分散の光学ガラス

SiO<sub>2</sub> 4乃至10%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5乃至20%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20乃至50%WO<sub>3</sub> 2乃至25%Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 15乃至30%ZrO<sub>2</sub> 5乃至10%Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5乃至30%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0乃至10%GeO<sub>2</sub> 0乃至30%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0乃至3%TiO<sub>2</sub> 0乃至10%Li<sub>2</sub>O 0乃至1%但しWO<sub>3</sub>+Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+ZrO<sub>2</sub>は  
22乃至55%の範囲に限る但しGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は8乃至  
30%の範囲に限る

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、屈折率 $n_d$ が1.84乃至1.95、アッベ数 $v_d$ が30乃至45である高屈折率低分散の光学性能範囲にあり、且つ人体に有害なThO<sub>2</sub>を全く含有しない光学ガラスに関する。

従来上記した如き光学性能を有する光学ガラスは、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ThO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を主成分として作成されてきた。上記成分のThO<sub>2</sub>は、高屈折率低分散成分であり、ガラス形成成分の極めて少ないガラスに、その耐失透性を損うことなく、多量に含有させることができ、この種光学性能の光学ガラスを得る上において極めて有用な成分である。しかしながらよく知られる如くThO<sub>2</sub>は、人体に有害であり、これを用いないことも要望されている。

ThO<sub>2</sub>成分を全く含有せしめずに、本発明が目的とする上記光学性能範囲に達するためには、ガラスにLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、或るいはY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を多量に含有せしめる必要があるが、これ等の成分は、ThO<sub>2</sub>と

比べて、ガラス形成成分の少ないところでは失透傾向が大きく、多量に含有せしめることはできない。

このような失透傾向を改善するため、種々の発明がなされ、その特許が出願公告されている。その1つとして、例えば特公昭47-16811号公報記載の発明においては、成分中の $\text{SiO}_2$ を増量し、ガラス融液の粘度を高くし、これに依つて失透傾向を抑え、 $\text{La}_2\text{O}_3$ を多量に含有せしめ得る組成となしているが、この組成のものは、極めて難溶性であり、その量産を可能ならしめる程度まで耐失透性を改善することには成功していない。更に別例としては、英国特許第1299879号明細書に示されるものは、 $\text{SiO}_2$ の増量と共に $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 等を導入せしめて、耐失透性を改善せんとしているが、この発明によつてもまた量産可能な程度のものとは言い難い。

本発明は、これらの欠点を改善した $\text{ThO}_2$ を含有しない高屈折率、低分散ガラスを得ることを

3

が少なくとも $\text{La}_2\text{O}_3$ を多量に含有することができ、及び $\text{WO}_3$ と $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 及び $\text{ZrO}_2$ を同時に所定の範囲内で導入することにより、 $\text{La}_2\text{O}_3$ の成分の多いガラスにおいて、その防失剤として有効に作用せしめること、更に $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 及び(あるいは) $\text{Y}_2\text{O}_3$ を導入すると、 $\text{SiO}_2$ との適合性が良く、ガラスの難溶性及び失透析出温度の上昇を改善するのに有効に作用するのを見出し、結果、難溶性ともならず、また極めて耐失透性に優れた量産可能な高屈折率、低分散のガラスを得ることに成功したものである。

前記した如く各成分の重量比を限定した理由は、下記のとおりである。

$\text{SiO}_2$ は、ガラス融液の粘度を増加し、失透析出速度を抑えて $\text{La}_2\text{O}_3$ を多量に含有させ易くするが、 $\text{SiO}_2$ が4%より少ないとその効果は殆んどなくなり、且つ10%を超えるとガラスが難溶性となると共に、失透析出温度が上昇するので量産が困難となる。

5

特昭昭54-90212(2)

目的としたもので、本発明による光学ガラスは、重量%で下記の組成より成る光学ガラスに係る。

即ち、

$\text{SiO}_2$	4 乃至 10 %	
$\text{B}_2\text{O}_3$	5 乃至 20 %	
$\text{La}_2\text{O}_3$	20 乃至 50 %	
$\text{WO}_3$	2 乃至 25 %	但し、 $\text{WO}_3 + \text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{ZrO}_2$ は22乃至55%の範囲を超えない。
$\text{Ta}_2\text{O}_5$	15 乃至 30 %	
$\text{ZrO}_2$	5 乃至 10 %	
$\text{Gd}_2\text{O}_3$	5 乃至 30 %	但し、 $\text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ は8乃至30%の範囲を超えない。
$\text{Y}_2\text{O}_3$	0 乃至 10 %	
$\text{Ga}_2\text{O}_3$	0 乃至 30 %	
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0 乃至 3 %	
$\text{TiO}_2$	0 乃至 10 %	
$\text{Li}_2\text{O}$	0 乃至 1 %	

の組成より成るものである。

本発明のガラスの特徴は、上記の如く $\text{SiO}_2$ と $\text{B}_2\text{O}_3$ とを併用し、しかもこれらの含有量を特定範囲内に限定することにより、ガラス形成成分

4

$\text{B}_2\text{O}_3$ は、周知の如く、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 及び $\text{Y}_2\text{O}_3$ 等を容易に溶解せしめる成分であるが、5%より少ないと難溶性となると共に失透析出温度が上昇する。また20%より多くなると、本発明が目的とする光学性能範囲に達することができなくなる。

$\text{La}_2\text{O}_3$ は、これが20%より少ないと、本発明の目的とする光学性能範囲に達することができず、これが50%より多くなると失透傾向が著るしく増すので不適当となる。

$\text{WO}_3$ と $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 及び $\text{ZrO}_2$ は、これがそれ自体高屈折率成分であると共に、ガラス形成成分が少なくとも $\text{La}_2\text{O}_3$ を多量に含有するガラスにおいて、その防失剤として作用するが、これ等を個々に導入するだけでは、その作用は不十分であり、これらを同時に導入することによつて極めて有効に作用するものである。従つて、 $\text{WO}_3$ と $\text{Ta}_2\text{O}_5$ と $\text{ZrO}_2$ は夫々2%、15%、5%以上を同時に含有せしめ、その含有量が22%以上と

6

することによりその効果が著るしくなるが、その含量が55%より多くなると失透傾向が増大する。このときWO<sub>3</sub>は25%を、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は30%を、ZrO<sub>2</sub>は10%を最大含有量として(規制され、これより多くなると失透傾向が急激に増大する。

Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、SiO<sub>2</sub>の含有量が比較的多く含まれるガラスにおいてLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を共存させた場合に、その熔解を極めて良好にし、且つ失透析出温度を降下させるに有効な成分であるが、これらが8%より少ないとその効果は殆んどなく、また30%より多くなると分相する。上記配合量のうち、特にGd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は5%乃至30%が適量であり、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はGd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に換えて0乃至10%の範囲使用できる。

GeO<sub>2</sub>は、ガラス形成成分として、SiO<sub>2</sub>及びB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>より高屈折率成分であり、同時にガラス融液の粘度を高めるので、失透防止にも有効であり、これを30%まで使用することができる。

7

成分	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO <sub>2</sub>	6.0	4.5	7.0	5.0	4.5	10.0	5.0	4.0	6.0	4.5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.0	15.5	9.0	10.0	15.0	14.0	12.0	5.0	14.0	11.5
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35.0	35.0	46.0	20.0	35.5	45.0	32.0	25.0	25.0	32.0
WO <sub>3</sub>	2.0	5.0	2.0	25.0	5.0	3.0	9.0	4.0	5.0	4.0
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	19.0	25.0	19.0	20.0	21.2	15.0	15.0	29.0	15.0	23.0
ZrO <sub>2</sub>	7.0	5.0	6.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.0	10.0	5.0	8.0	8.0	5.0	8.0	5.0	30.0	8.0
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.0		3.0	2.0		3.0	5.0	3.0		5.0
GeO <sub>2</sub>			2.0					20.0		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							1.0			
TiO <sub>2</sub>							8.0			7.0
Li <sub>2</sub> O	0.1		0.3		0.2	0.4	0.2		0.2	0.1
CaO			1.0							
ZnO				5.0	1.8					
PbO					4.0					
nd	1.8959	1.8670	1.8851	1.9016	1.8738	1.8401	1.9278	1.9081	1.8575	1.9401
vd	40.2	38.7	40.3	32.5	38.1	43.2	30.1	33.3	41.3	30.1

特開昭54-90218(3)

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、SiO<sub>2</sub>同様の作用を有するが、3%よりこれが多くなると失透傾向を増すので不適当である。

TiO<sub>2</sub>は、本発明が目的とする光学性能範囲の高屈折率、低分散ガラスを得るために使用することができるが、これが10%より多量となると、着色を著るしく生じるので光学ガラスとして不適当である。

Li<sub>2</sub>Oは、SiO<sub>2</sub>の融剤として作用し、ガラスを比較的低温で熔解させるために添加することができるが、これは1%以下で十分であり、これ以上増量しても利点はない。

なおCaOとかZnOとかPbOの2価金属酸化物成分も、光学性能を調整するために添加することができるが、これらの添加量は、1成分あるいは含量で7%以下で使用する事が可能である。

本発明による実施例の各成分及び配合重量%と、その屈折率nd並びにアッベ数vdを下表に示す。

8

上記各実施例におけるSiO<sub>2</sub>は珪砂を使用し、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は硼酸を、Li<sub>2</sub>O及びCaOは炭酸塩を、PbOはリサーチを使用することができ、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GeO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnOは、夫々の金属酸化物を原料として使用し得るもので、これらの上記した如き重量%の混合物を1300°乃至1400℃の温度に通例のような白金容器で熔解し、均質操作及び泡切り操作を行なった後、適当な焼込み温度まで温度を下げ、予熱された金型に納込んで、徐冷して、でき上るもので、でき上ったガラスは、所望の光学性能範囲において、気泡、失透、脈理、着色のない良質な光学ガラスとなるものである。

以上

出願人 ミノルタカメラ株式会社  
代理人 遠山光正

# 手続補正書

昭和53年2月3日

特許庁長官 熊谷 善二 殿

## 1. 事件の表示

昭和52年特許願第 157362 号

## 2. 発明 の名称

光学ガラス

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪府大阪市東区安土町2丁目30番地 大阪国際ビル  
氏 名(名称) (607) ミノルタカメラ株式会社

## 4. 代 理 人

住 所 〒102 東京都千代田区麹町3丁目3番地  
ニール・ベルマー・F・ビル403号 電話 (262) 0565 (262) 0561

氏 名 (6849) 弁護士 遠 山 光 正

## 5. 補正命令の日付

自発補正

## 6. 補正により増加する発明の数

不 変

## 7. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」の欄、「発明の詳細な説明」の欄

1

(3) 明細書第7頁第4行目の「規制」は、これを「規制」と補正する。

(4) 明細書第8頁第5行目の「低分散」は、これを「中分散」と補正する。

以上

出願人 ミノルタカメラ株式会社

代理人 遠 山 光 正

特開昭54-90218(4)

## 8. 補正の内容

(1) 特許請求の範囲全文を別添のとおり補正する。

(2) 明細書第4頁第4行目乃至第15行目の「 $SiO_2$  4乃至10% ...  $Li_2O$  0乃至1%

」は、これを下記のとおり補正する。  
「 $SiO_2$  4乃至10%  
 $B_2O_3$  5乃至20%  
 $La_2O_3$  20乃至50%  
 $WO_3$  2乃至25%  
 $Ta_2O_5$  15乃至30%  
 $ZrO_2$  5乃至10%  
 $Gd_2O_3$  5乃至30%  
 $Y_2O_3$  0乃至10%  
 $GeO_2$  0乃至30%  
 $Al_2O_3$  0乃至3%  
 $TiO_2$  0乃至10%  
 $Li_2O$  0乃至1%

但し、 $WO_3+Ta_2O_5+ZrO_2$ の総量は、22乃至55%  
但し、 $Gd_2O_3+Y_2O_3$ の総量は、8乃至30%

2

別 添

## 「2. 特許請求の範囲

重量%で下記の組成より成る高屈折率低分散の光学ガラス

$SiO_2$  4乃至10%  
 $B_2O_3$  5乃至20%  
 $La_2O_3$  20乃至50%  
 $WO_3$  2乃至25%  
 $Ta_2O_5$  15乃至30%  
 $ZrO_2$  5乃至10%  
 $Gd_2O_3$  5乃至30%  
 $Y_2O_3$  0乃至10%  
 $GeO_2$  0乃至30%  
 $Al_2O_3$  0乃至3%  
 $TiO_2$  0乃至10%  
 $Li_2O$  0乃至1%

但し、 $WO_3+Ta_2O_5+ZrO_2$ の総量は22乃至55%  
但し、 $Gd_2O_3+Y_2O_3$ の総量は8乃至30%

以上

出願人 ミノルタカメラ株式会社

代理人 遠 山 光 正

3

(Translation)

Japanese Laid-open Patent Publication No. JP-A-54-90218

Laid-open Publication date: July 17, 1979

Application No. 52-157362

Filing date: December 28, 1977

Inventor: TAKAHASHI Toshio

Applicant: Minolta Camera K.K.

-----  
1. Title of the Invention

Optical Glass

2. Claim

A high-refractivity low-dispersion optical glass comprising the following composition by weight %,

BiO <sub>2</sub>	4 to 10 %
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5 to 20 %
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20 to 50 %
WO <sub>3</sub>	2 to 25 %
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	15 to 30 %
ZrO <sub>2</sub>	5 to 10 %
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5 to 30 %
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 to 10 %
GeO <sub>2</sub>	0 to 30 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 to 3 %
TiO <sub>2</sub>	0 to 10 %
Li <sub>2</sub> O	0 to 1 %

provided that the content of WO<sub>3</sub> + Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + ZrO<sub>2</sub> is limited to the range of from 22 to 55 % and further provided that the content of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is limited to the range of from 8 to 30 %.